

SÉRIE A, n° 1626

N° D'ORDRE :

2492

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline ZADOC-KAHN EISENMANN

1^{re} THÈSE. — SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES ET ÉLECTRO-
OPTIQUES DU PARA-AZOXYANISOL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **13 MAI 1936** devant la Commission d'examen

MM. COTTON..... *Président.*

MAUGUIN..... } *Examineurs.*
CROZE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, n° 1626

N° D'ORDRE :

2492

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline ZADOC-KAHN EISENMANN

1^{re} THÈSE. — SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES ET ÉLECTRO-
OPTIQUES DU PARA-AZOXYANISOL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1936** devant la Commission d'examen

MM. COTTON..... *Président.*

MAUGUIN..... } *Examineurs.*
CROZE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			E. VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CROZE.....	Physique.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).	VALIRON.....	Mathématiques.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A MONSIEUR A. COTTON

Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne

En témoignage de ma très grande reconnaissance.

SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES ET ÉLECTRO-OPTIQUES DU PARA-AZOXYANISOL

par JACQUELINE ZADOC-KAHN EISENMANN

INTRODUCTION

L'étude des cristaux liquides découverts en 1889 par O. Lehmann et appelés depuis Georges Friedel « corps à l'état mésomorphe », est une étude particulièrement attirante. Non seulement elle permet d'éclairer les aspects encore obscurs de ces substances singulières, mais encore elle peut apporter des éléments nouveaux à la connaissance de l'état cristallin et de l'état liquide, états entre lesquels l'état mésomorphe est intermédiaire.

Dans le présent travail, j'ai été guidée par ce double but et l'étude d'un corps mésomorphe y a été considérée tantôt comme une fin en soi, tantôt comme un moyen.

Entre les deux états mésomorphes qui sont connus, l'état nématique, dans lequel les molécules ont une orientation commune, et l'état smectique où les molécules ont aussi une de leurs directions communes et sont en outre réparties dans des plans parallèles équidistants, j'ai choisi l'état nématique dont la structure est la plus simple et se prête le mieux à l'interprétation. Parmi les différents corps nématiques, j'ai pris le para-azoxyanisol qui, comme le para-azoxyphénétol,

en est le type. Les données que l'on a déjà sur cette substance très souvent étudiée facilitent et complètent les recherches.

J'avais d'abord voulu étudier certaines propriétés physiques, caractéristiques de la molécule entière, du para-azoxy-anisol, sous ses différents états physiques (solide, liquide mésomorphe, liquide isotrope) afin de les comparer entre elles. Le quatrième état, la vapeur, serait très intéressant à étudier aussi, puisque seul il renseigne véritablement sur la molécule isolée et libre, mais son étude présenterait de sérieuses difficultés (Il faudrait opérer à des températures élevées qui altéreraient le produit, ou sous pression réduite). Cette comparaison pouvait être dans ce cas particulièrement féconde, puisqu'elle comporte un terme de plus que dans le cas des corps ordinaires.

C'est ainsi que j'ai voulu mesurer les indices de réfraction dans les différents états, afin de pouvoir distinguer, dans la biréfringence, la part due à l'anisotropie de l'orientation des molécules de la part due à l'anisotropie des molécules (en admettant que la molécule ne se déforme pas, et est la même dans le cristal, dans le liquide nématique, dans le liquide isotrope).

J'ai commencé par mesurer les trois indices optiques principaux du para-azoxyanisol solide ⁽¹⁾. Je ne parlerai pas ici de ces mesures, car je me suis aperçue, longtemps après les avoir faites et publiées ⁽²⁾, qu'une erreur expérimentale à la base s'y était probablement glissée et diminuait leur précision. Aussi y a-t-il lieu de les reprendre. M. Châtelain, qui travaille au laboratoire de M. Mauguin, professeur à la Sorbonne, le fera très prochainement. On pourra alors chercher

(1) L'étude cristallographique préalable a donné les résultats suivants, légèrement différents de ceux qu'indique Schenck (*Groth*, 5, p. 72) : cristal monoclinique : $a = 1,3064$; $b = 1$; $c = 0,9886$; $\beta = 108^{\circ} 20'$.

(2) *C. R.*, 187, 1928, p. 1138.

à faire une application des théories de Ramanadham ⁽¹⁾ qui relie la biréfringence magnétique des substances organiques aux indices de réfraction et aux susceptibilités magnétiques des cristaux de ces corps : on connaît déjà avec précision les coefficients magnétiques principaux du cristal de para-azoxyanisol par les mesures de Foëx ⁽³⁾ et j'ai mesuré la constante de Cotton-Mouton de ce corps fondu, comme on le verra plus loin.

Mes recherches ont ensuite dévié : sur la suggestion de M. Foëx, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, j'ai étudié la biréfringence magnétique de la phase isotrope du para-azoxyanisol, et devant les résultats obtenus, je me suis attachée à l'étude d'autres propriétés magnéto-électro-optiques de cette seule phase.

Dans ce qui suit, les recherches sont exposées dans l'ordre où elles ont été faites.

Au début du chapitre premier, je donne un bref aperçu de la chimie du p. azoxyanisol, en particulier de sa préparation ; puis je traite de la variation thermique de la biréfringence magnétique du para-azoxyanisol porté au-dessus de la température de disparition de l'état mésomorphe.

⁽¹⁾ RAMANADHAM, *Indian J. of Physics*, 1929, p. 109. En supposant que les molécules du cristal sont toutes parallèles entre elles, l'auteur se sert des indices de réfraction et des susceptibilités magnétiques des cristaux de naphthalène, d'anthracène, de p. nitrotoluène et de nitrate de sodium pour calculer les susceptibilités optiques et magnétiques des molécules de ces corps. Les grandeurs ainsi calculés sont introduites dans l'expression de la constante de Cotton-Mouton obtenue par Raman et Krishnan à partir de la théorie de Langevin, en introduisant l'idée d'un champ de polarisation anisotrope. Les constantes ainsi calculées et les constantes observées pour les solutions de ces substances ont le même ordre de grandeur ; la biréfringence magnétique calculée est systématiquement plus petite que la biréfringence observée. RAMANADHAM, *Ind. J. of Physics*, 1935, p. 425. Dans ce dernier mémoire, Ramanadham fait intervenir les dimensions de la molécule, dimensions qui ne sont pas connues dans le cas du para-azoxyanisol.

⁽³⁾ FOËX, *Journal de Physique*, 10, 1929, p. 421.

Au chapitre deuxième, je parle des essais que j'ai faits pour étudier le même phénomène dans le cas du para-azoxyanisol en solution.

Le chapitre troisième expose une tentative faite pour connaître l'effet Kerr, en fonction de la température, du para-azoxyanisol isotrope.

Enfin le chapitre IV est consacré à l'étude thermique du pouvoir rotatoire magnétique du para-azoxyanisol isotrope.

Ce travail a été fait au laboratoire des Recherches physiques, à la Sorbonne et à Bellevue. Je suis profondément reconnaissante à M. A. Cotton, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, directeur du laboratoire, pour tous les encouragements et les conseils si précieux qu'il m'a donnés au cours de ces recherches ; il m'est très agréable de le remercier ici très vivement.

Je suis heureuse aussi de remercier M. Mauguin, Professeur à la Sorbonne, auprès de qui j'ai toujours trouvé l'accueil le plus encourageant et qui m'a guidée bien souvent dans le monde mystérieux des cristaux liquides. M. Aubert, chef des travaux du laboratoire des Recherches physiques et M. Andant, Assistant, m'ont rendu de très nombreux services et je les en remercie bien vivement.

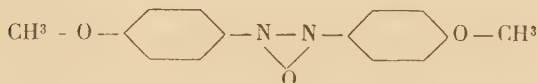
M. Dupouy, Chargé de Recherches au laboratoire de l'Electro-aimant, a toujours facilité mon travail avec une grande amabilité et son aide amicale m'a été très précieuse. Tous mes remerciements vont à lui, ainsi qu'à M. Schérer et à M. Mathieu, préparateur, à tout le personnel du laboratoire et à tous mes camarades.

J'adresse enfin tous mes vifs remerciements pour leur accueil et pour l'aide qu'ils m'ont prêtée à MM. Lucas et Schwob, qui ont mis à ma disposition leur montage pour l'étude du phénomène de Kerr, installé au laboratoire de M. Langevin, membre de l'Institut, à l'Ecole de physique et de chimie de la Ville de Paris.

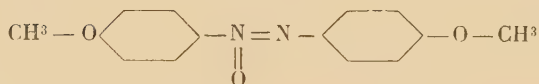
CHAPITRE PREMIER

Biréfringence magnétique de la phase isotrope du para-azoxyanisol. Sa variation avec la température.

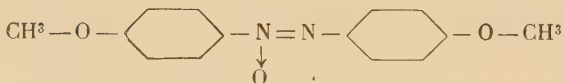
La formule du para-azoxyanisol s'écrit, selon les auteurs :



ou



ou



La première manière de représenter le groupement azoxyque correspond à une formule empirique donnée par Kékulé ; la deuxième, proposée par Angeli, rend compte du fait que le groupement azoxyque, relié à deux radicaux différents, peut donner naissance à deux isomères ; enfin la troisième formule, écrite d'après Sugden et qui introduit une double liaison semi-polaire, repose sur la théorie de l'octet.

Préparation du para-azoxyanisol. — J'ai d'abord essayé de me procurer cette substance dans le commerce. L'échantillon que m'a envoyé la maison Kahlbaum étant visiblement

impur, ou altéré (sa couleur était rouge orangé, alors que celle du para-azoxyanisol pur est jaune clair), j'ai renoncé à l'employer et j'ai préparé moi-même la matière première de mes expériences. J'en ai fait une partie à l'Ecole supérieure de Chimie de la Ville de Mulhouse et je suis heureuse de remercier ici M. Battegay, directeur de l'Ecole, pour son très aimable accueil.

La préparation, faite d'après la méthode indiquée par Gattermann ⁽¹⁾ ne présente pas de difficultés, mais elle se fait avec un rendement très mauvais. C'est une méthode générale de préparation des composés azoxyques par réduction du dérivé nitré correspondant. A 1 litre d'alcool méthylique pur on ajoute petit à petit 80 g. de sodium ; puis on ajoute 120 g. de paranitroanisol. On fait bouillir le mélange au réfrigérant à reflux pendant 5 à 6 heures. On lave alors le précipité formé à l'eau froide au-dessus du filtre à vide. Il faut ensuite purifier le produit obtenu. On se trouve en présence d'un mélange de nitro-anisol non transformé, d'azoanisol provenant de la réduction de l'azoxyanisol et pour la plus grande partie de para-azoxyanisol. Le nitro-anisol s'élimine facilement par plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique bouillant, dans lequel il est très soluble. L'élimination du composé azoïque est plus difficile. Elle a été indiquée par Schenck et Eichwald ⁽²⁾. Elle est fondée sur le fait que le para-azoanisol se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, en donnant une coloration rouge foncé, alors que le para-azoxyanisol n'est pas modifié par ce réactif. On fait cristalliser le

⁽¹⁾ GATTERMANN et RITSCHKE, *Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.*, **23**, 1890, p. 1738.

⁽²⁾ SCHENCK et EICHWALD, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, **36**, 1903, p. 3873. Cette élimination de l'azoanisol est intéressante dans l'histoire des cristaux liquides. En effet, Schenck et Eichwald ont voulu la faire pour répondre à Rotarski qui attribuait à la présence de ce corps dans l'azoxyanisol toutes les propriétés des cristaux liquides : Rotarski considérerait ces cristaux liquides, avec Tammann et Nernst, comme des émulsions de deux liquides.

mélange d'azo et d'azoxyanisol dans un mélange de 3 parts d'acide acétique glacial et 1 part d'acide chlorhydrique concentré, et on lave avec HCl pur sur le filtre à vide jusqu'à ce que l'acide coule incolore. Les eaux de cristallisation, d'un rouge intense au début, deviennent plus claires à chaque cristallisation et l'on obtient enfin un produit qui se dissout en jaune clair dans le mélange acéto-chlorhydrique. Il faut ensuite le laver et le sécher.

Le para-azoxyanisol que j'ai ainsi obtenu fond à $116^{\circ}5$ et devient isotrope à 133° (Schenck indique 116° et $135^{\circ}2$ comme températures de fusion et de clarification; ces points sont assez variables selon les auteurs.)

Le para-azoxyanisol n'est pas très stable. Comme tous les composés azoxyques, c'est un corps qui s'altère sous l'influence de la chaleur et de la lumière (le groupement azoxyque se transforme en oxyazo, en azo, en nitroso). La décomposition par l'action de la chaleur est très gênante pour des mesures précises sur le corps fondu et nous avons dû en tenir compte dans nos expériences.

Introduction à l'étude de la variation thermique de la biréfringence magnétique du para-azoxyanisol isotrope. — Il y a une grande analogie, remarquée depuis longtemps ⁽¹⁾, entre les substances ferro-magnétiques et les substances nématiques. L'aimantation des ferro-magnétiques s'interprète par une orientation spontanée des axes magnétiques des atomes, sous l'action d'un champ moléculaire (théorie de Pierre Weiss); la biréfringence des nématiques (et des corps mésomorphes en général) s'explique par une orientation spontanée des molécules, due à leurs actions mutuelles. Dans l'un et l'autre cas, un champ magnétique extérieur ne crée pas cette orientation, mais il la rend uniforme dans toute l'étendue sur laquelle il agit.

(¹) BOSE, *Physik. Zeitsch.*, 9, 1908, p. 708.

Cette analogie a conduit Foëx ⁽¹⁾ à prévoir et à démontrer par l'expérience que les courbes qui représentent en fonction de la température l'orientation spontanée des nématiques et l'aimantation spontanée des ferro-magnétiques ont la même allure. Pour les nématiques, M. Foëx déduit la courbe de mesures magnétiques en mesurant le coefficient d'aimantation χ_{is} du para-azoxyanisole isotrope et le coefficient d'aimantation χ_{or} de la substance orientée par un champ magnétique. La différence $\chi_{is} - \chi_{or}$, qui varie dans le même sens que l'orientation donne une certaine mesure de cette orientation, et c'est cette expression que M. Foëx a étudiée en fonction de la température ⁽²⁾.

Etendant cette comparaison au delà de la température où l'orientation spontanée disparaît, M. Foëx a fait appel à la biréfringence magnétique : c'est un phénomène dû à l'*orientation* de molécule anisotropes, d'après l'hypothèse de Cotton et Mouton, développée par Langevin, hypothèse qui, à l'heure actuelle, a reçu de nombreuses confirmations. De même que que les ferro-magnétiques au-dessus du point de Curie présentent une aimantation plus forte que les paramagnétiques purs de même moment atomique, et que cette aimantation varie en raison inverse de $T - \Theta$, donc très rapidement au voisinage de Θ , de même on peut s'attendre à trouver dans la phase isotrope des nématiques une biréfringence magnétique beaucoup plus grande que celle des corps ordinaires et variant très rapidement avec la température. C'est cette remarque qui a servi de point de départ aux recherches que nous allons exposer et qui ont pleinement confirmé les pré-

(1) Foëx, *Journal de physique*, **10**, 1929, p. 42.

(2) La variation de l'orientation spontanée des nématiques est traduite plus directement encore par la variation de leur biréfringence, et l'on trouve bien la même courbe, qui indique une diminution de l'orientation quand la température s'élève, d'autant plus rapide que la température est plus voisine du point de transformation (MAUGUIN, *Revue de l'Université de Bruxelles*, **26**, 1920, p. 643).

visions de Foëx. Cette comparaison avec les ferro-magnétiques se montre donc fructueuse, bien qu'elle entraîne l'assimilation du point de clarification à un point de Curie, ce qui très probablement ne correspond pas à la réalité : les propriétés des nématiques varient de façon *discontinue* à cette température (voir Friedel, *Z. f. Krist.* 79, 1931, p. 1, et Foëx, *ibid.*, p. 289) ⁽¹⁾.

I. — Dispositif expérimental.

Les mesures magnéto-optiques ont été faites à Bellevue, à l'Office des Recherches et des Inventions, en utilisant le grand électro-aimant de l'Académie des Sciences. Les champs intenses que donne cet instrument dans des entrefers étendus ont permis d'obtenir une grande précision et la possibilité d'avoir un entrefer important a facilité et amélioré les conditions du travail.

Cuve. — Il fallait, pour contenir la substance fondue N une cuve en métal, afin de favoriser par une bonne conduction de la chaleur l'uniformité de la température. Ce métal devait être aussi peu magnétique que possible, afin de ne pas subir de déplacement dans les champs intenses où il allait être placé. Les laitons et les bronzes vraiment non magnétiques étant très difficiles à se procurer, nous avons utilisé l'alférium, alliage de la série Al-Cu, préparé par les usines Schneider, qui a parfaitement convenu. Après de nombreux essais pour faire une cuve dont la fermeture soit étanche et n'introduise pas de trempe, j'ai finalement adopté le modèle

⁽¹⁾ Dans une publication toute récente, E. Bauer et Bernamont (*J. de Physique*, VII, 1936, p. 19) ont établi, par des mesures de la dilatation du para-azoxyphénétol, que le point de clarification n'est pas l'analogue d'un point de Curie : il correspond bien à un changement de phase proprement dit (*Note ajoutée à la correction des épreuves*).

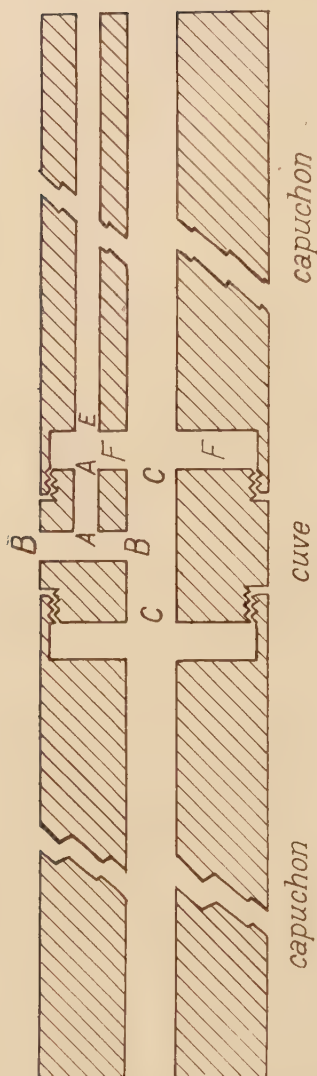


Fig. 1.

suivant (fig. 1). La cuve est faite dans un cylindre de 30 mm. de diamètre, de 20 mm. de long, traversé dans sa longueur, en son centre, par un canal CC de 7 mm. de diamètre. C'est ce canal qui contiendra le liquide. Une gorge est ménagée à chaque extrémité et porte un filetage. Sur ce filetage vient se visser un capuchon constitué par un long cylindre de même métal (11 cm. de longueur), de même diamètre que la cuve, également percé en son milieu d'un canal de 7 mm. Pour permettre l'arrivée de la soudure thermo-électrique qui mesurera la température du corps fondu, l'un des deux capuchons porte un évidement E-E sur toute sa longueur. A cet évidement correspond dans la cuve un canal AA (de 3 mm. de diamètre) percé dans l'une de ses faces terminales, à la même hauteur. Ce trou en rejoint un autre BB, de 4 mm., percé verticalement. La soudure traverse le capuchon le long de EE, pénètre dans la cuve par AA et arrive en B, où on

peut l'atteindre par l'orifice supérieur, la couder vers le bas et la plonger ainsi dans le liquide.

Les faces de la cuve sont parallèles entre elles, et perpendiculaires aux génératrices du cylindre qui forme la cuve.

Le canal CC est fermé de chaque côté au moyen d'un couvre-objet rond, très mince, qui n'introduit pas de trempe appréciable. Pour bien appliquer cette fenêtre contre la cuve, afin d'empêcher les fuites de liquide tout en évitant la trempe, on a, après de nombreux essais (colles, ciments, mastics variés) interposé des rondelles de feutre entre le capuchon et la cuve, dans l'espace FF (les rondelles placées dans le capuchon que traverse la soudure thermo-électrique sont percées). Le feutre reste élastique jusqu'aux températures de 180° environ auxquelles il est porté et convient bien pour des échauffements et des refroidissements successifs.

Dispositif de chauffage. — La cuve est chauffée par un four dont la carcasse est un tube cylindrique, en cuivre, de 1 mm. 5 d'épaisseur; la cuve y entre à frottement doux; sa longueur est de 25 cm. Sur ce tube, isolé par du papier d'amiante, est enroulé un double bobinage (l'un en sens inverse de l'autre) de fil de constantan, noyé dans un mélange de silicate de sodium et de talc.

L'isolement thermique ⁽¹⁾ est assuré par un manchon Dewar dans lequel le four entre avec un jeu de quelques millimètres (pour éviter des accidents dus à la dilatation). L'épaisseur de la paroi du cylindre Dewar, formée par 2 enveloppes de verre séparées par le vide et argentées sur leurs faces internes, est de 6 mm. La longueur du manchon est de 30 cm. ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Un très bon isolement thermique est nécessaire dans un champ magnétique intense car le seul fait de l'établissement ou de la suppression du champ utilisé (environ 35 000 gauss dans la partie centrale) produit, lorsque le four n'est pas calorifugé un abaissement ou une élévation de température d'une dizaine de degrés dans le liquide porté à 150° environ. Ce phénomène est produit par un courant d'air plus froid que la cuve, attiré vers elle lorsque le champ est excité, à cause du paramagnétisme de l'oxygène de l'air, paramagnétisme variant rapidement avec la température.

⁽²⁾ Je dois à M. Lainé l'idée de ce mode de calorifugation.

Avec cet isolement, un courant de 0a, 20 à 0a, 30 maintient la température constante à 0°06 près au moins pendant le temps nécessaire aux mesures pour des températures variant de 133° à 180°. On obtient le courant de chauffe bien régulier en le dérivant sur un courant régularisé par des lampes fer-hydrogène.

La forme de la cuve, la grande longueur des capuchons qui assure aux fenêtres la même température qu'au reste de la cuve, la grande masse de métal conducteur chauffé uniformément par le four, donnent au liquide une température uniforme dans toute sa masse.

Dispositif optique. — Je me suis servie du montage installé à Bellevue pour l'étude du phénomène de Cotton et Mouton. Ce montage, dont la description se trouve dans la thèse de Schérer ⁽¹⁾ est réalisé d'après la méthode de Chauvin pour la mesure de l'ellipticité d'une vibration lumineuse dont les axes ont des directions connues. A des perfectionnements techniques près, il reproduit le dispositif même utilisé par Cotton et Mouton dans la découverte et l'étude du phénomène de la biréfringence magnétique des liquides purs.

La méthode ramène la mesure de la biréfringence $n_e - n_o$ acquise par le liquide placé dans le champ à celle d'une rotation, β , d'un analyseur à pénombres et l'on a :

$$\frac{\beta}{\pi} = \frac{\delta}{\lambda} = \frac{(n_e - n_o)l}{\lambda} = C/H^2$$

δ étant la différence de marche que prennent les vibrations parallèles et perpendiculaires aux lignes de force en traversant la lame uniaxe d'épaisseur l constituée par le liquide placé dans le champ H . C est la constante de Cotton et Mouton, caractéristique d'une substance pour une température et une longueur d'onde λ données.

(1) M. SCHÉRER, *Thèse Paris*, 1934.

Dispositif magnétique. — Pour ces mesures, j'ai utilisé les pièces polaires terminales rondes de 60 mm. 9 de diamètre⁽¹⁾. L'entrefer était de 62 mm. 5. Dans ces conditions, le champ obtenu avec un courant de 400 ampères, était de 33 900 gauss. Il était uniforme à 400 gauss près sur la longueur de 20 mm. utilisée, ainsi que l'a montré l'exploration du champ par le gaussmètre Dupouy⁽²⁾.

Marche d'une mesure.

Remplissage de la cuve. — Pour remplir la cuve, on fond au préalable le para-azoxyanisol dans un tube à essais, avec précaution (pour être sûr de ne pas le porter à une température trop élevée, ce qui l'abîmerait, on le fait fondre en plongeant le tube dans un liquide à température d'ébullition convenable). Puis au moyen d'une pipette, on l'introduit dans la cuve, portée à la température voulue, par le trou BB (voir la figure 1), qui sert aussi de réservoir de liquide. Il faut se servir d'un produit aussi exempt que possible de poussières, si gênantes dans toute mesure où intervient la lumière polarisée. Il est difficile d'éviter leur présence dans une poudre. Pour les éliminer le mieux possible, je procédais de la façon suivante avant de remplir la cuve : je faisais fondre le para-azoxyanisol dans un tube à essais, je le laissais refroidir lentement et cristalliser. Les poussières tombaient dans le fonds. Il suffisait alors lorsque la masse était solidifiée de couper le tube au moyen d'un diamant et de séparer la partie propre des impuretés restées dans le fonds.

La cuve étant pleine, on la fait coulisser dans le four et l'ensemble est mis dans le manchon. Le tout est disposé dans l'entrefer sur un support convenable et y retrouve exactement la même place d'une expérience à l'autre.

(1) Pour la description du grand électro-aimant, voir : COTTON et DUPOUY, *C. R.*, **190**, 1930, p. 544 et *Bull. Rech. et Inv.*, n° 172, 1928.

(2) DUPOUY, *Annales de Physique*, **15**, 1931, p. 495.

Mesure des températures. — Elle se fait au moyen d'un couple thermo-électrique cuivre-constantan, qui plonge dans le liquide étudié. Il faut choisir un fil de constantan qui ne soit pas attiré par le champ. On s'assure encore que le champ intense utilisé ne modifie pas le pouvoir thermo-électrique du couple. Le couple est soigneusement isolé à l'intérieur du capuchon et de la cuve. Les forces thermo-électriques sont mesurées au moyen d'un potentiomètre Forrer.

On attend que la température ait atteint un palier et qu'elle soit uniforme dans tout le liquide, puis on commence les mesures. Pour s'assurer de la deuxième de ces conditions, on regarde avec une loupe l'image de la cuve donnée par l'oculaire de la lunette de l'analyseur : on voit lorsque la température est uniforme un disque parfaitement régulier et uniformément éclairé.

Mesure de la biréfringence. — J'ai suivi en tous points les procédés de réglage et de mesures indiqués par MM. Cotton et Dupouy⁽¹⁾. Le pouvoir rotatoire magnétique est éliminé avec soin, en amenant le rayon moyen du faisceau lumineux à être bien perpendiculaire aux lignes de force. Les mesures sont d'ailleurs toujours faites successivement dans les deux sens opposés du courant, et la valeur indiquée de β est toujours la moyenne entre les deux nombres ainsi obtenus.

II. Résultats des mesures.

Une première série d'expériences⁽²⁾, faites dans des conditions un peu différentes de celles que nous venons de décrire ne nous avait pas donné de résultats quantitatifs satisfaisants : les diverses séries de mesures donnaient des courbes identiques mais décalées entre elles de quelques degrés par rapport

(1) COTTON et DUPOUY, *C. R.*, **190**, 1930, p. 602.

(2) *C. R.*, **190**, 1930, p. 672.

à l'échelle des températures. Cette incertitude pouvait avoir deux causes : d'une part, les conditions thermiques n'assuraient pas avec rigueur l'uniformité et la constance nécessaire

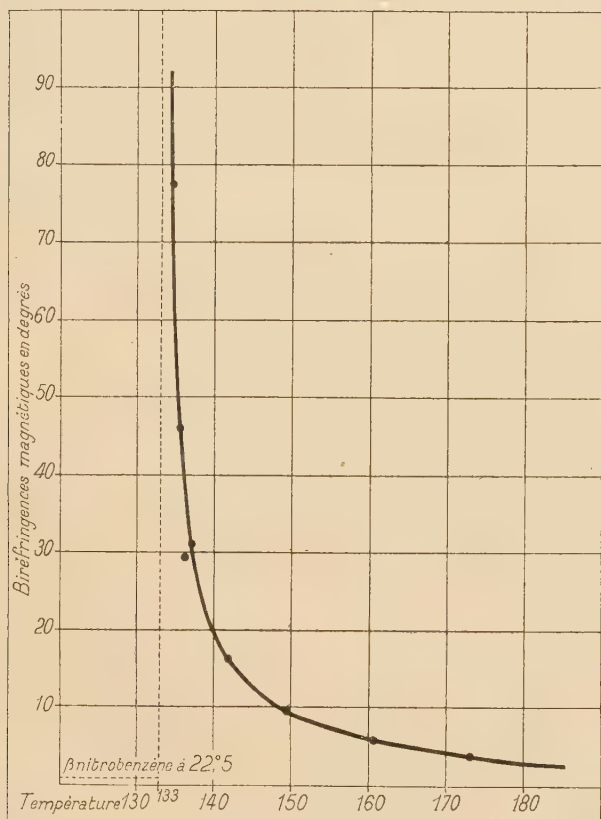


Fig. 2.

res de la température du liquide, et l'indication donnée par le couple ne correspondait peut-être pas à la valeur moyenne de la température. Cette cause d'erreurs a été supprimée en prenant les précautions indiquées plus haut. D'autre part le décalage des résultats pouvait provenir aussi d'une altération

chimique de la substance, due à un chauffage prolongé et parfois trop intense (cristallisé dans le chloroforme, le produit ayant servi aux mesures s'était séparé en deux portions, dont l'une, en très faible proportion, était orangée). Pour éviter cet inconvénient, nous avons pris soin dans les expériences décrites ci-dessus, de renouveler fréquemment la substance, surtout après une mesure faite à haute température.

Nous avons ainsi obtenu des résultats d'une grande précision⁽¹⁾: les biréfringences sont mesurées à quelques centièmes de degré près (parfois à 2/100° près) ce qui correspond pour les grandes valeurs de β à une erreur relative inférieure à 1/1 000°. Les nombres trouvés sont reproduits dans le Tableau et la courbe ci-dessous (fig. 2). Ils se rapportent à la radiation jaune de l'arc au mercure, $\lambda = 578$.

La biréfringence est positive.

Dans les mêmes conditions (dans le même champ de 33 900 gauss et sous une même épaisseur de 20 mm.) à 22°5, la rotation produite par le nitrobenzène n'est que de 1° (à 0°03 près). Elle est représentée en pointillé sur la courbe.

t	β
134°,5	77°,65
135°,5	45°,96
136°,7	29°,34
137°,3	31°,18
141°,7	16°,50
149°,5	9°,80
160°,6	6°,03
172°,6	4°,25

(1) *C. R.* **191**, 1930, p. 1002.

On voit que lorsque la température s'élève de $134^{\circ}5$ à $172^{\circ}6$, la rotation β de l'analyseur passe de $77^{\circ}65$ à $4^{\circ}25$.

Cette grande rapidité dans la variation de β , surtout au voisinage de 133° , a rendu les mesures assez délicates : pour les faire à quelques centièmes de degrés près, on voit que, entre $134^{\circ}5$ et $135^{\circ}5$, par exemple, un degré de variation de la température t entraînant 32° de variation pour β , il a fallu que t variât de moins de $0^{\circ}002$ pendant les mesures. Les indications du potentiomètre ne suffisaient alors plus pour juger de la constance de la température (il donnait le $25/1\ 000^{\circ}$ de degré). On la voyait avec plus de certitude, très facilement, en regardant les plages de l'analyseur. C'est lorsque leur aspect restait invariable qu'on faisait les pointés. Tout nombre indiqué dans le tableau est la moyenne de 6 pointés au moins (3 pour chaque sens du courant).

La biréfringence maxima, observée au voisinage immédiat du point de transformation est d'environ 90° . Ce point n'est pas sur la courbe, sa détermination n'ayant pas été faite avec précision. A cette température, la couche liquide de para-azoxyanisol de 2 cm. est devenue l'équivalent d'une lame demi-onde.

Dans le champ de 40 700 gauss employé dans la première série de mesures, la biréfringence maxima dépassait 120° .

III. Discussion des résultats.

On voit que la biréfringence acquise dans un champ magnétique par le para-azoxyanisol isotrope est doublement remarquable, et par sa grandeur énorme, et par sa variation d'allure hyperbolique avec la température. En effet, sans même parler des températures voisines du point de clarification, où la biréfringence est d'environ 90 fois celle du nitrobenzène (qui parmi les liquides usuels possède une des plus grandes constantes de Cotton-Mouton), on voit qu'aux tem-

pératures élevées, la biréfringence est encore plus du quadruple de celle du nitrobenzène. Parmi les substances organiques solides à la température ordinaire, choisies pour la grande anisotropie de leurs molécules, dont la biréfringence magnétique a été étudiée par Salceanu ⁽¹⁾ à l'état fondu, le β naphtho-nitrile a la plus grande constante de Cotton-Mouton. Elle vaut 2 fois celle du nitrobenzène.

Quant à la variation thermique, elle s'éloigne fortement de celle que prévoit la théorie de Langevin. On sait que d'après cette théorie, la constante de Cotton-Mouton C , pour une longueur d'onde déterminée, doit décroître un peu plus vite que l'inverse de la température absolue T : le calcul (fait en supposant que les anisotropies optique et magnétique ne varient pas avec la température), indique qu'elle doit être proportionnelle à $\frac{(n^2 + 2)^2 d}{nT}$ ⁽²⁾, où n représente l'indice de la substance en dehors du champ et d sa densité. En réalité, quand la température s'élève, C décroît en général un peu plus vite que ne le prévoit la théorie et la diminution est d'autant plus rapide que la température est plus basse; néanmoins, la courbe qui représente ses variations n'a jamais, vers l'axe des températures, qu'une convexité peu accentuée.

Interprétation. — Cette allure exceptionnelle de la biréfringence magnétique est tout à fait conforme aux prévisions de Foëx et peut donc s'interpréter par l'hypothèse d'un champ moléculaire persistant dans le liquide au delà de la température de disparition de l'état nématique.

A. Cotton ⁽³⁾ a proposé une autre explication du phéno-

⁽¹⁾ SALCEANU, *Thèse Paris*, 1932.

⁽²⁾ Pour le para-azoxyanisol, nous manquons de données précises sur d et sur n , mais ce que l'on sait sur ces constantes permet d'affirmer qu'elles varient normalement avec la température et qu'il faut chercher ailleurs la raison de la variation hyperbolique trouvée ici.

⁽³⁾ COTTON. Rapport au Conseil Solvay de Physique de 1930, p. 422.

mène, fondée sur l'hypothèse suivante ⁽¹⁾ : un liquide mésomorphe est formé d'éléments cristallins polymoléculaires qui existeraient déjà dans le cristal proprement dit. Dans le liquide, ces éléments ne seraient plus disposés suivant une structure réticulaire régulière : ils seraient mobiles les uns par rapport aux autres et seraient capables de prendre tous la même orientation sous l'influence de forces extérieures, un champ magnétique par exemple. A la fusion isotrope, les blocs polymoléculaires se désagrègeraient, libérant les molécules. Les faits décrits plus haut pourraient s'expliquer en admettant que certains de ces blocs persisteraient dans le liquide, en proportion variable avec la température.

Le fait qu'on n'observe jamais de retard à la transformation (à 133°) de la phase isotrope en phase mésomorphe s'accorde bien avec cette conception. Par contre, il y a très fréquemment, très facilement, une surfusion du para-azoxyanisol qui peut subsister dans l'état mésomorphe jusqu'à 90° (au lieu de 116°), avant de cristalliser. Il semble difficile de concilier l'existence de cette surfusion avec l'hypothèse que le liquide anisotrope est formé des mêmes éléments que le cristal, à moins d'admettre que pour le cristal grossisse, il faut un germe plus grand que ceux qui existent dans le liquide, et que ce germe ait déjà la symétrie du réseau.

Dans cette hypothèse de paquets de molécules qui diminuent avec la température, il serait intéressant de mesurer, par l'étude de la dépolarisation de la lumière diffusée, l'anisotropie optique du liquide isotrope en fonction de la température et de la comparer à l'anisotropie optique de la

(1) COTTON. Symétrie des cristaux et symétrie moléculaire. Conférence publiée dans le volume *Les progrès de la physique moléculaire*, 1914, p. 181, note 1.

La première hypothèse de molécules en groupes dans l'état mésomorphe est due à E. BOSE (*Physikal. Zeitschr.*, 9, 1908, p. 708). ORNSTEIN et KAST notamment l'ont développée, en la modifiant (voir en particulier, *Trans. of the Faraday Society*, 58, 1933, p. 931).

vapeur (comme l'ont fait Ramakrishna Rao et Ramachandra Rao ⁽¹⁾). Comme nous l'avons dit plus haut, ces mesures présenteraient d'ailleurs de grosses difficultés expérimentales, et les poussières, qui faussent ce genre de mesures, seraient très difficiles à éliminer. Les mesures sur la vapeur auraient de plus l'intérêt de renseigner directement sur l'anisotropie optique de la molécule, anisotropie qui interviendrait seule, sans qu'agisse simultanément l'anisotropie magnétique. On peut s'attendre à ce que cette anisotropie soit extrêmement grande.

Comparaison de la biréfringence magnétique du liquide isotrope et de la biréfringence naturelle du liquide mésomorphe.

— La biréfringence magnétique qui correspond à la plus grande rotation, $\beta = 90^\circ$ pour $\lambda = 578$, est $n_e - n_o = 144.10^{-7}$. Elle n'atteint que le $1/23\ 000^\circ$ environ de la biréfringence du même corps à l'état nématique ($n_e - n_o = 0.34$ environ), état dans lequel l'orientation moléculaire est sensiblement com-

(1) RAMAKRISHNA RAO, *Indian Journ. of Physics*, **2**, 1927, p. 61. L'auteur a étudié, pour de nombreux composés organiques, le changement de l'anisotropie moléculaire lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état liquide. Dans la plupart des cas, l'anisotropie à l'état de vapeur est beaucoup plus grande que l'anisotropie à l'état liquide. Cette différence est peut-être due à une association de molécules dans le liquide, qui rend les unités diffusantes plus isotropes que les molécules individuelles elles-mêmes.

Dans le cas des acides gras, l'anisotropie est plus grande dans le liquide que dans la vapeur. Cette exception peut s'expliquer en supposant, que pour ces substances, l'axe géométrique long de la molécule ne coïncide pas avec l'axe de plus grande réfractivité, de sorte que tout arrangement serré des molécules peut augmenter l'anisotropie optique au lieu de la diminuer. Cette explication par le champ intermoléculaire peut d'ailleurs valoir aussi pour le cas général (voir CABANNES. *La diffusion moléculaire de la lumière*. Chapitre XIII).

RAMACHANDRA RAO, *Ind. Journ. of Physics*, **2**, 1927, p. 7. L'auteur a mesuré la variation avec la température de la diffusion de la lumière pour différents liquides organiques. Il en a déduit la variation de l'anisotropie moléculaire apparente, qui croît en général avec la température et qui tend vers la valeur de la vapeur.

plète au voisinage du point de fusion, à de petites fluctuations près ⁽¹⁾.

On peut remarquer que les corps présentant un état nématique peuvent, mieux que les liquides ordinaires, renseigner sur le degré d'orientation des molécules par un champ magnétique : pour les liquides usuels, on ne peut s'en faire une idée qu'en comparant leur biréfringence magnétique à la biréfringence du cristal correspondant, alors que les nématiques permettent la comparaison de deux biréfringences analogues ⁽²⁾, où les molécules ont le même nombre de degrés de liberté.

Si l'on calcule le champ magnétique qui serait nécessaire pour produire, dans la phase isotrope, une biréfringence égale à celle de la phase nématique, en admettant que la loi de proportionnalité au carré du champ reste valable jusqu'à la saturation (ce qui n'est probablement pas le cas ⁽³⁾) on trouve $H = 6$ millions de gauss environ. C'est précisément l'ordre de grandeur trouvé par Weiss pour le champ moléculaire de certains corps ferro-magnétiques, du nickel en particulier. (L'expression du champ moléculaire en gauss n'est d'ailleurs qu'une forme de langage : on sait aujourd'hui que ce champ ne peut être de nature magnétique). L'anal-

(1) La grande différence que j'ai trouvée ainsi entre les deux biréfringences du para-azoxyanisole avait servi au regretté Friedel d'argument en faveur de la discontinuité à 1330, contre l'assimilation de cette température à un point de Curie (voir *Z. f. Kristall.*, 79, 1931, p. 1).

(2) La ressemblance de ces deux biréfringences est développée dans un article de Royer (*Journal de Physique*, 1924, v. p. 208). L'auteur montre que la biréfringence des corps mésomorphes suit les lois données par les théories de Langevin et de Havelock pour la biréfringence magnétique. Au point de vue chimique, presque tous les facteurs qui favorisent ou augmentent la biréfringence magnétique donnent naissance à l'état mésomorphe ou élargissent son domaine de stabilité. Les deux phénomènes sont liés à la présence de molécules dissymétriques et sont tous deux le résultat d'un équilibre entre l'agitation thermique et un couple orientant.

(3) COTTON et MOUTON, *Ann. de Chimie et de Physique*, 19, 1910, p. 153.

gie soulignée au début de ce chapitre se poursuit : les grandeurs des actions mutuelles qui produisent dans un cas l'aimantation spontanée, dans l'autre l'orientation spontanée, sont comparables.

Applications. — Une substance capable d'être aussi fortement orientée apporte des possibilités pour la recherche.

a) *Dichroïsme magnétique.* — L'absorption inégale des vibrations parallèle et perpendiculaire aux lignes de force, qui constitue le phénomène du dichroïsme magnétique, n'a pu être encore mis en évidence dans les liquides purs.

Le dichroïsme très marqué du cristal, et, plus encore, le fort dichroïsme du para-azoxyanisol mésomorphe, joints à l'énorme biréfringence magnétique de la phase isotrope et à sa coloration intense, donnent à penser que cette phase, orientée par le champ, est sensiblement dichroïque. J'ai essayé de rechercher ce dichroïsme magnétique, sans faire d'essais précis, et je n'ai pu le mettre en évidence.

b) *Retards absolus.* — Le problème des retards absolus, c'est-à-dire de la place de deux indices principaux n_e et n_o du milieu devenu biréfringent par rapport à l'indice n en dehors du champ, n'a été résolu que pour les champs électro-statiques. Les retards absolus $\delta_e = (n_e - n) l$ et $\delta_o = (n_o - n) l$ (où l est l'épaisseur du liquide orienté) sont très petits dans les champs magnétiques. Leur mesure serait peut-être possible avec le para-azoxyanisol fondu, ou avec une autre substance nématique.

Conclusion. — Remarquons pour terminer que la biréfringence magnétique est la seule propriété qui ait mis jusqu'à présent en évidence que le para-azoxyanisol à l'état isotrope n'est pas un liquide comme les autres. Cela montre une fois de plus la grande sensibilité du phénomène et les grands services qu'il peut rendre dans l'étude de la structure de la matière.

CHAPITRE II

Variation thermique de la biréfringence magnétique du para-azoxyanisol en solution.

Nous voulons dire quelques mots d'essais que nous avons faits sur le para-azoxyanisol dissous, avec le même outillage que dans les mesures précédentes. Nous avons voulu voir si dans une solution concentrée, les actions mutuelles entre les molécules peuvent encore se faire sentir et donner lieu à une variation thermique anormale de la biréfringence. Ces mesures ne comportent pas, pour différentes raisons, la même précision que les mesures décrites dans le premier chapitre. D'une part, les erreurs relatives sont plus grandes, les biréfringences mesurées étant beaucoup plus petites (nous avons opéré sous la même épaisseur). D'autre part, de nouvelles causes d'erreur interviennent ici, provenant du mode de fermeture de la cuve, et de la mesure des températures.

Fermeture de la cuve. — Nous aurions voulu étudier le para-azoxyanisol en solution dans des liquides à constante de Cotton-Mouton négligeable, tels que le tétrachlorure de carbone, pour lequel cette constante est pratiquement nulle ou le cyclohexane, dont la constante de Cotton-Mouton est égale à $-0,5$, celle du nitrobenzène étant prise égale à 100 ⁽¹⁾. Malheureusement, le produit s'y dissout très peu (la saturation est atteinte vers 15^0 pour 1 g. dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone). Nous n'avons plus été alors guidé dans notre choix que par la considération de prendre le meilleur solvant possible, afin de pouvoir opérer en solutions concen-

(1) SCHÉREER, *C. R.*, **192**, 1931, p. 1223.

trées. Nous avons choisi le chloroforme, dont la constante de Cotton-Mouton est d'ailleurs faible et est égale à $-2,8$ (celle du nitrobenzène étant égale à 100). La grande volatilité de ce liquide rendait les mesures assez délicates, car il fallait avoir une cuve absolument étanche. Pour y parvenir, nous avons dû coller, au silicate de sodium, les couvre-objets fermant la cuve, ce qui a eu pour inconvénient de les tremper sensiblement ⁽¹⁾ (0°08 à froid dans une première série de mesures, 0°03 seulement dans la 2^e série, où les couvre-objets étaient particulièrement minces). Cette biréfringence parasite a diminué la précision des mesures, d'autant plus qu'elle variait avec la température.

Mesure des températures. — Nous avons mesuré les températures au moyen d'un thermomètre de précision placé non pas dans la cuve elle-même, qu'il aurait été difficile de fermer convenablement, mais dans l'un des capuchons. D'après des essais faits dans la cuve à vide, on mesure ainsi des températures qui diffèrent de quelques dixièmes de degré des températures correspondantes à l'intérieur de la cuve.

Mesures de biréfringences. — Dans les mesures de biréfringences, nous avons rencontré parfois un déplacement du zéro, c'est-à-dire qu'après la suppression des champs on notait parfois un léger résidu de la biréfringence ⁽²⁾. Nous ne donnerons pas les nombres ainsi trouvés.

D'autre part, nous avons tenu compte seulement des résultats trouvés dans une même journée, sur une solution fraîchement préparée. En effet, nous avons fait, avant cette étude thermique, des expériences à la température ordinaire,

(1) Au moment où j'ai fait ces mesures, les cuves à faces soudées, de M. Lainé, dont nous parlerons plus loin, n'existaient pas encore. Elles conviendraient très bien à l'étude d'un corps volatil.

(2) Un déplacement du zéro a été signalé par Cotton et Mouton (*Annales de Chimie et de Physique*, 20, 1910, p. 194) dans des liquides visqueux et attribué par ces auteurs à la présence probable d'une impureté, peut-être à l'état colloïdal.

avec M. Rabinovitch, au cours de recherches, non publiées, qu'il a faites sur la biréfringence des solutions ; or ces essais préliminaires nous avaient montré que des solutions de para-azoxyanisol dans le tétrachlorure de carbone (nous avons pu alors utiliser ce solvant, à cause de la longueur des cuves employées) et dans le nitrobenzène présentent des rotations variables avec le temps. Cette évolution est-elle de nature chimique, ou est-elle due à des associations moléculaires variables avec le temps ? Je ne le sais, mais c'est pour l'éviter qu'il convient d'opérer rapidement.

Résultats des mesures. — Voici les résultats obtenus :

Solutions I. Concentration : 30 g. 5 dans 100 cm³ de la solution, soit, en volume, 24 cm³ 5 dans 100 cm³ de la solution.

La solution est saturée vers 29°.

I	{	<i>t.</i>		30°5	34°3	40°3
		β		0°41	0°41	0°37 ₅

Dans la mesure faite à 30°5 un léger déplacement du zéro diminue la précision.

Le volume de la solution a été mesuré pour différentes températures, de sorte que la densité de la solution, dont le poids total est connu, est déterminée pour chaque température. Cette variation de la densité est négligeable (elle ne fait varier la rotation spécifique que de quelques millièmes de degré).

Solution II. La concentration est à peu près double de la précédente : 60 g. dans 100 cm³ de solution, soit, en volume, 49 cm³ dans 100 cm³ de la solution.

La solution est saturée vers 46°.

II	{	<i>t.</i>		52°	63°
		β		0°76 ₅	0°63 ₅

Ces mesures sont faites à 2 ou 3 centièmes de degré près.

Discussion des résultats. — Pour les raisons exposées plus haut nous n'avons pas assez de points pour tracer comme nous l'aurions souhaité, la courbe de la variation de la biréfringence en fonction de la température. Toutefois, nous voyons d'après le tableau I que l'allure hyperbolique de la variation thermique ne paraît pas se retrouver ici.

Dans certaines solutions paramagnétiques concentrées Foëx ⁽¹⁾ a constaté l'existence d'un champ moléculaire : ces solutions ne suivent pas la loi de Curie, mais la loi de Weiss. Cela prouve que dans ces solutions concentrées, les molécules du corps dissous sont trop rapprochées pour s'ignorer les unes les autres et des action mutuelles du type champ moléculaire peuvent s'y manifester. Par analogie, il n'était donc pas impossible *a priori* de retrouver pour le para-azoxyanisol dissous la même allure de la variation thermique de la biréfringence magnétique que pour le corps fondu isotrope.

Dans l'hypothèse de groupements plus gros que la molécule, les résultats trouvés montrent que la dilution détruit plus ces groupements que ne les détruit l'agitation thermique. On peut aussi imaginer que si ces groupements ne sont pas détruits par la dilution, leur orientation peut-être gênée par la présence des molécules du solvant.

Il serait intéressant, en reprenant des mesures sur des solutions du para-azoxyanisol, sous une plus grande épaisseur pour avoir plus de précision, de tracer la courbe des biréfringences en fonction de la concentration, afin de comparer la destruction des associations de molécules par la dilution et par l'agitation thermique ⁽²⁾.

Quoi qu'il en soit, ces solutions montrent une diminution très rapide de la biréfringence quand la température s'élève, plus rapide que pour les corps ordinaires, et d'au-

(1) Foëx, *Annales de Physique*, **16**, 1921, p. 175.

(2) CHINCHALKAR, à propos des mélanges liquides, suggère l'intérêt d'une étude de ce genre, *Ind. Journ. of Physics*, **7**, 1932-1933, p. 491.

tant plus rapide que la concentration est plus forte, comme on pouvait s'y attendre. La solution I donne en effet pour la variation relative α , de β pour 1° entre 34 et 40° :

$$\alpha = \frac{\Delta\beta}{\beta\Delta t} = 0.015; \text{ entre } 30^\circ \text{ et } 40^\circ \alpha = 0.009.$$

Pour la solution II, plus concentrée, on a entre 52° et 63° $\alpha = 0.018$ ⁽¹⁾. Pour le nitrobenzène, la diminution relative par degré au voisinage de 20° est = 0,006, et de tous les corps ordinaires étudiés, c'est celui qui présente la variation la plus rapide. D'ailleurs la grande biréfringence magnétique du nitrobenzène peut aussi s'expliquer par l'hypothèse d'associations moléculaires, agrégats probablement moins gros, moins anisotropes, moins nombreux, que ceux qui existeraient dans l'azoxyanisol fondu.

Nous pouvons rapprocher les valeurs de α données plus haut de celles que l'on trouve pour le para-azoxyanisol fondu, vers les températures les plus élevées, où la variation thermique de la biréfringence se rapproche de celle des corps ordinaires. On a (voir le tableau 1) entre 160°6 et 172°6 $\alpha = 0.03_4$.

Cette quantité est à peu près du même ordre de grandeur que celui de α dans le cas de la solution concentrée : il semble qu'on peut en conclure que le para-azoxyanisol en solution chloroformique saturée à 46°, vers 55°, se présente à peu près dans le même état moléculaire, ou plutôt subit les mêmes variations dans l'orientation et le groupement de ses molécules, que le para-azoxyanisol fondu, vers 180°.

(1) Un résultat analogue a été trouvé récemment par MM. GOLDET et PIÉKARA (*C. R.*, 199, 1934, p. 271) : les biréfringences magnétiques de mélanges de nitrobenzène dans le tétrachlorure de carbone ont des variations thermiques α qui augmentent avec la concentration, en restant toujours inférieures à la valeur de α pour le nitrobenzène pure.

CHAPITRE III

Biréfringence électrique du para-azoxyanisol à l'état isotrope.

Introduction. — Nous avons voulu étendre au champ électrique les recherches que nous avons faites dans un champ magnétique avec le para-azoxyanisol fondu à l'état isotrope.

Les seules expériences faites jusqu'alors pour orienter par des champs électriques la phase isotrope de ce corps sont celles de K. Herrmann, Krummacher et K. May ⁽¹⁾, au cours d'autres recherches. Ces auteurs ont placé le liquide dans des champs allant jusqu'à 6 000 v./cm. et l'ont examiné par deux procédés : par le spectre des rayons X et par l'observation au microscope polarisant. Ni la méthode optique, ni la méthode des radiogrammes n'ont montré d'action du champ.

Par un procédé optique beaucoup plus sensible que l'observation au microscope polarisant (la mesure de la biréfringence électrique par la méthode de Chauvin), nous pouvions espérer déceler une orientation car celle-ci existe certainement : la molécule est diélectriquement anisotrope ⁽²⁾, elle

⁽¹⁾ K. HERRMANN, KRUMMACHER et MAY, *Zeitschr. für Physik.*, **73**, 1931, p. 419.

⁽²⁾ KAST, *Ann. der Physik.*, **73**, 1924, p. 145 et JESEWSKI, *Journal de Physique*, **5**, 1924, p. 59. Simultanément, et indépendamment l'un de l'autre, ces auteurs ont mis en évidence l'anisotropie diélectrique du para-azoxyanisol. La substance à l'état mésomorphe est mise dans un condensateur placé entre les pôles d'un électro-aimant; les lignes de force magnétiques sont perpendiculaires aux armatures. On mesure la constante diélectrique du corps. Lorsque le champ magnétique est établi, elle subit une diminution. Or, on sait par les travaux de Mauguin que les molécules de para-azoxyanisol, qui ont une forme très allongée, sont orientées à l'état nématique par le champ magnétique de façon que leur grande dimension, ou axe d'anisotropie

est aussi optiquement anisotrope, donc cette orientation doit se traduire optiquement par une biréfringence. D'ailleurs, de nombreux travaux de divers auteurs ont montré que la phase nématique s'oriente dans le champ électrique et la généralité du phénomène de Kerr suffit pour qu'on s'attende à pouvoir constater une biréfringence électrique pour la phase isotrope.

Grandeur de la biréfringence. — Si l'on cherche à prévoir la grandeur de la constante de Kerr, on se heurte à une difficulté : la molécule de para-azoxyanisole porte un dipôle électrique dont le moment est grand ⁽¹⁾ ($\mu = 2,3 \times 10^{-18}$ e. s.). Or, dans les molécules à moment permanent, le rôle du dipôle est en général prédominant, et la constante de Kerr est le plus souvent grande pour de grands moments, mais il faut connaître l'orientation de ce moment par rapport aux axes d'anisotropie diélectrique pour pouvoir prévoir la grandeur de son action.

Variation thermique. — Si l'on ne peut prévoir la grandeur de la biréfringence, il nous semble que l'on peut présumer l'allure de sa variation avec la température d'après celle qui se produit dans un champ magnétique : en effet, les actions mutuelles entre les molécules qui, au voisinage du point de transformation, favorisent leur orientation, doivent varier sous l'influence de la température, en gros, dans le champ électrique comme dans le champ magnétique.

On peut donc s'attendre à une variation très rapide, près de 133° , diminuant ensuite quand la température s'élève.

maxima, qui est la direction selon laquelle se trouve le plus grand indice de réfraction se dispose suivant les lignes de force du champ. Les expériences de Kast et de Jesewski montrent donc que la constante diélectrique est minima dans cette direction d'allongement.

Des travaux antérieurs de The Svedberg avaient déjà montré une anisotropie correspondante de la conductibilité électrique.

⁽¹⁾ EBERT et HARTEL, *Physik Zeitschr.*, **28**, 1927, p. 786 et ERRERA, *Phys. Zeitschr.*, **29**, 1928, p. 426.

Cette variation doit être même plus prononcée que dans le cas du champ magnétique, car la constante de Kerr décroît toujours plus vite que la constante de Cotton-Mouton d'un même corps.

Variation avec le champ. — Born ⁽¹⁾ a fait une théorie des substances mésomorphes, fondée sur l'hypothèse que la tendance au parallélisme de leurs molécules est due à leur forme allongée et à un moment électrique particulièrement élevé. A ces dipôles, dont l'orientation doit provoquer une électrisation spontanée, Born applique un raisonnement analogue à celui de Weiss pour le ferro-magnétisme et l'une des conséquences de ses calculs nous intéresse particulièrement ici. La phase isotrope des substances mésomorphes doit avoir une biréfringence électrique proportionnelle, au voisinage du point de transformation, non pas au carré du champ, mais à la puissance $2/3$ du champ. Nous aurions voulu voir si cette loi est vérifiée par l'expérience (d'autres conséquences de cette théorie ne l'ont pas été. Voir Ebert et Hartel, *loc. cit.*).

Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir de résultats quantitatifs valables. Seul le signe de la constante de Kerr a été déterminé avec certitude; nous en parlerons plus loin. Les résultats de nos mesures variaient d'une expérience à l'autre, et manquaient de cohérence.

Nous décrirons néanmoins ces recherches, que les circonstances ne nous ont pas permis de reprendre, car elles pourront tout au moins éviter à d'autres chercheurs de tomber sur les mêmes écueils.

Dispositif expérimental. — Nous avons eu la bonne fortune, grâce à l'amabilité de MM. Lucas et Schwob de pouvoir utiliser une installation parfaite pour l'étude de la biréfringence électrique, faite par ces physiciens à l'Ecole de physique et

(1) H. BORN, *Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin*, **1**, 1916, p. 614.

de chimie de la ville de Paris (pour la description de ce montage et la marche d'une mesure voir l'article de Lucas et Schwob, *Journal de Physique*, 4, 1933, p. 287).

La mesure de biréfringence se fait par la méthode de Chauvin.

Le champ électrique utilisé est alternatif (de période 50). On évite ainsi, ou atténue sensiblement, les inconvénients propres au champ continu lorsque la substance placée dans

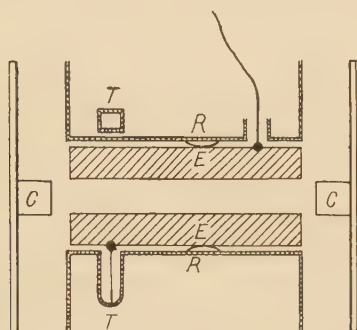


Fig. 3.

le champ n'est pas un bon isolant. Par contre, les champs alternatifs ont le désavantage de ne donner une précision suffisante que si les biréfringences à mesurer sont petites, se traduisant par une rotation de l'analyseur inférieure à l'angle de pénombre⁽¹⁾. Pour remédier à ce défaut, MM. Lucas et Schwob emploient une méthode stroboscopique, afin d'observer les effets du champ seulement au moment où la tension qui le produit est maxima.

Cuve de Kerr. — La cellule de Kerr que j'ai utilisée a été faite, sur le modèle des cuves de MM. Lucas et Schwob, par la maison Pyrex (figure 3). Pour sa description, nous ren-

⁽¹⁾ A. COTTON et H. MOUTON. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, 20, 1910, p. 203.

voyons à la thèse de Schwob ⁽¹⁾. La cuve a 47 mm. de longueur; les électrodes, en laiton, sont à une distance de 7 mm. l'une de l'autre.

Mode de chauffage. — Pour porter la substance à étudier à diverses températures, MM. Lucas et Schwob utilisent une enveloppe à circulation d'eau, constituée par un deuxième tube de verre soudé au premier au voisinage de chaque extré-

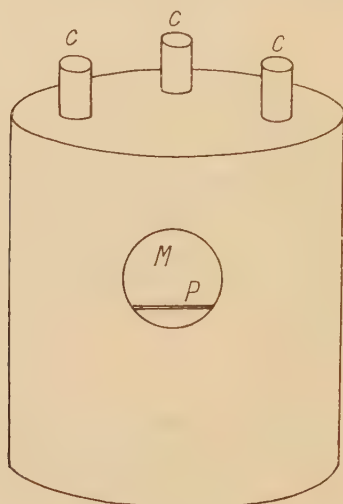


Fig. 4.

mité. Ce dispositif ne convient pas pour réaliser des températures uniformes très différentes de la température ambiante, comme celles que nous devons employer, car il ne permet pas de chauffer les extrémités de la cuve.

Nous avons adopté le dispositif suivant, qui permet d'obtenir une température uniforme, quelle que soit cette température (fig. 4). Nous avons placé la cuve dans un manchon d'air porté à la température voulue par la vapeur d'un liquide

(1) SCHWOB. *Thèse Paris*, 1935.

en ébullition. L'étuve est un cylindre en cuivre de 29×26 cm., fermé en haut et en bas. Trois cheminées sont ménagées sur le dessus du cylindre pour permettre l'introduction du liquide, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, qui condense la vapeur et la rejette dans l'étuve. L'étuve est percée de deux trous diamétralement opposés, aux bords desquels est soudé un manchon de cuivre qui traverse la cuve. Une plaque de verre, qui définit un plan invariable, est fixée dans ce manchon; elle est destinée à recevoir le condensateur. Un feutre épais enveloppe latéralement l'étuve, pour la calorifuger. Le liquide est porté à l'ébullition par un brûleur à gaz placé sous l'étuve. La température est mesurée par un thermomètre placé dans le manchon à côté de la cuve.

Après avoir hésité entre plusieurs solutions pour le choix du liquide convenable (un liquide pour chaque température, ou ébullition d'un même liquide sous pressions variables, etc.), nous avons finalement fait bouillir des mélanges à température d'ébullition fixe, dont nous faisons varier la composition pour faire varier la température. Nous nous sommes servis d'un mélange des 3 xylènes (xylène commercial) dont la température d'ébullition était 138°g , auquel nous ajoutons du toluène pour obtenir des températures plus basses que 138°g . Avec ce mélange, nous avons pu travailler aussi près du point de transformation que possible. C'est évidemment aux environs immédiats de cette température que l'on pouvait s'attendre à trouver les plus grands effets et leur variation la plus rapide.

Résultats des mesures. — Les résultats, peu cohérents comme nous le disions plus haut, sont les suivants (avec la radiation de longueur d'onde 578).

Les champs employés ont varié de 150 à 16 000 v./cm.

Pour 150 v./cm., les effets étaient trop petits pour être mesurés avec précision. Il est vrai que le liquide placé dans ce champ avait été auparavant soumis à une tension plus

élevée qui l'avait peut-être altéré (un champ de 16 900 v./cm. qui avait produit une biréfringence de 0⁰08 à 134⁰8. Dans les mêmes conditions, la biréfringence du sulfure de carbone vers 18⁰ était 0⁰90). Dans des champs plus intenses, nous avons toujours trouvé une biréfringence positive, mais sa grandeur variait d'une expérience à l'autre. Seule une série de mesures faites rapidement sur une substance fraîche a montré une variation considérable de β , qui passait par les valeurs, 0⁰92, 0⁰48, 0⁰38, à quelques centièmes de degré près, pour des températures respectives de 133⁰8, 134⁰1 et 134⁰2. Un accident arrivé à la cuve a interrompu ces mesures. Dans le même champ, de 5 300 v./cm. environ, la biréfringence du sulfure de carbone à la température ambiante serait de 0⁰10. Une autre série de mesures a bien reproduit une variation thermique très rapide, mais ces mesures ont été faites au vol, et leur précision n'est probablement pas grande.

Par contre, des mesures faites plus lentement, à 0⁰02 près, ont traduit une variation thermique tout à fait capricieuse ; les résultats étaient d'autant plus discordants que le liquide avait été plus longtemps soumis au champ.

Causes de l'insuccès. — 1) Le champ électrique a donc certainement altéré le para-azoxyanisol. D'ailleurs, si l'on cherche à faire cristalliser dans le chloroforme le produit ayant servi à ces expériences, il se sépare en cristaux jaunes et en portions moins nettement cristallisées orangées brunes. Ces produits d'altération proviennent probablement d'une décomposition due au passage du courant. En effet, l'effet de la chauffe seule serait, entre autres, de transformer l'azoxyanisol en azoanisol (voir chapitre premier). Or, le réactif acétochlorhydrique n'en a pas décelé de traces dans ce produit de décomposition (1).

(1) Cependant Schenck et Etchwald indiquent qu'après une heure de chauffage vers 130⁰, on peut déjà trouver par ce réactif des traces d'azo. Des essais préalables ne nous ont d'ailleurs pas fait retrouver ce résultat.

2) D'autre part, les électrodes en laiton ne paraissent pas agir chimiquement sur le para-azoxyanisol : les nombreuses recherches faites par Lucas et Schwob avec ces mêmes électrodes, n'ont jamais montré d'altération chimique qui leur soit attribuable ⁽¹⁾.

3) Une autre cause d'erreurs, très importante, provient de ce que nous n'avons pas pu mesurer des températures à *l'intérieur même du liquide* : la conductibilité du para-azoxyanisol n'est pas négligeable ⁽²⁾ et l'effet Joule peut suffisamment échauffer la substance pour qu'une mesure de température faite à l'extérieur de la cuve soit vite illusoire. C'est une raison de plus pour donner plus de poids aux expériences faites rapidement.

Discussion. — De ces mesures, nous ne pouvons retenir de certain que le fait suivant : la biréfringence électrique de la phase isotrope du para-azoxyanisol est positive.

Du signe positif de la constante de Kerr, j'ai pensé d'abord ⁽³⁾ qu'on pouvait déduire que la position du dipôle est perpendiculaire à l'axe d'allongement de la molécule. Je faisais là une erreur que je m'empresse de rectifier ici.

Je raisonnais en confondant la direction de la plus grande polarisation induite électro-statique (constante diélectrique maxima) avec la direction de la plus grande polarisation optique (indice de réfraction maximum), induite en erreur par plusieurs mémoires de Kast ⁽⁴⁾ et de Ornstein et Kast ⁽⁵⁾ qui font cette confusion ; or, dans le cas de la molécule

⁽¹⁾ Il faudrait faire des essais de chauffage en présence de laiton, sans champ électrique, pour conclure d'une façon certaine.

⁽²⁾ THE SVEDBERG, *Ann. der Physik.*, **44**, 1914, p. 1121 et **49**, 1916, p. 437.

⁽³⁾ *C. R.*, **200**, 1935, p. 822.

⁽⁴⁾ KAST, *Zeitschr. für. Physik*, **71**, 1931, 41 et *Ibid.*, **76**, 1932, 19, et *Zeitschr. f. Krist.*, **79**, 1931, p. 344.

⁽⁵⁾ ORNSTEIN et KAST, *Trans. of the Faraday Society*, **58**, 1933, p. 936.

considérée, ces directions sont perpendiculaires entre elles⁽¹⁾.

Au contraire de ce que je pensais, si c'est bien le dipôle qui produit l'orientation dans les champs que nous avons utilisés, le signe positif de la constante de Kerr indique que son action orientante place la molécule de façon à ce que le grand indice de réfraction, donc l'axe d'allongement soit le long des lignes de force. Le dipôle n'est donc pas disposé perpendiculairement à l'axe d'allongement, mais le long de cet axe, ou incliné sur celui-ci, de moins de 45° , de sorte que la composante est plus grande le long de l'axe que dans la direction rectangulaire. Cette disposition du moment dipolaire est d'ailleurs bien celle qu'avaient prévue Ornstein et Kast, mais ces auteurs pensaient qu'un signe négatif de la constante de Kerr confirmerait leur hypothèse.

Mais, est-ce bien le dipôle qui produit l'orientation dans le champ électrique ? Ce point est contesté par divers auteurs. Il suffit, pour s'en convaincre, de voir les discussions⁽²⁾ auxquelles ont donné lieu les expériences de Kast⁽³⁾ sur l'orientation du para-azoxyanisol mésomorphe dans des champs électriques. De ses examens par les rayons X, Kast conclut que dans des champs continus ou dans des champs alternatifs à basse fréquence, le para-azoxyanisol se place de façon que ses molécules, ou ses agrégats de molécules aient leur allongement parallèle aux lignes de force. Lorsque la fréquence augmente et atteint une certaine valeur, l'orientation cesse de s'établir, puis quand la fréquence augmente encore, les molécules se placent perpendiculairement aux lignes de force. Kast interprète ainsi ces résultats remarquables : la première disposition est polaire, et correspond à un moment permanent parallèle à l'allongement de la molécule ; la

(1) Voir plus haut note (2) p. 29.

(2) Liquid crystals and anisotropic melts. A general discussion, *Trans. Farad. Soc.*, p. 881, 1985.

(3) KAST, *Zeitschr. f. Physik*, **71**, 1931, p. 39.

deuxième disposition, correspondant à l'anisotropie diélectrique est apolaire et due à ce que la direction de la plus grande polarisabilité se place dans la direction du champ. Raman et Sirkar avaient trouvé, les premiers, des résultats analogues et en avaient donné cette interprétation. Dans leurs expériences faites avec l'alcool octylique, ils ne se servaient pas de rayons X : ils mesuraient la constante de Kerr dans des champs oscillants et voyaient son signe s'inverser pour une certaine valeur de la fréquence. (*Nature*, 121, 1928, 794).

Cette explication de Kast de l'orientation parallèle aux lignes de force est contestée en particulier par Zocher, par Hermann, qui l'attribue à un effet secondaire, dû à des courants de convection et elle ne proviendrait donc pas du dipôle (que Herrmann croit d'ailleurs perpendiculaire à la longueur de la molécule); de leur côté Freederickz et Zolina pensent aussi que cette orientation est due à un mouvement du liquide, causé entre autres par une électro-striction compliquée. C'est aussi l'opinion de Bernal.

Quelle que soit la cause qui produit l'orientation dans le champ électrique, le signe positif de la constante de Kerr établit de façon certaine le fait suivant : dans des champs électriques alternatifs dont la fréquence est 50, les molécules, dans la phase isotrope, se placent avec leur axe de plus grand indice parallèle aux lignes de force. Ce fait même était discuté, pour la phase nématique : d'après Friedel, le champ électrique oriente les axes optiques dans un plan normal aux lignes de force.

Cet aperçu incomplet des interprétations diverses auxquelles se prête l'orientation électrique du para-azoxyanisole suffit à montrer que si depuis les travaux de Mauguin, nous savons tout à fait nettement comment se comporte ce corps dans le champ magnétique, cette clarté parfaite est loin de se retrouver en ce qui concerne le champ électrique : il y a encore de nombreux points à éclaircir dans ce domaine.

CHAPITRE IV

Pouvoir rotatoire magnétique du para-azoxyanisol isotrope.

Etude de sa variation avec la température. — L'étude de la biréfringence magnétique du para-azoxyanisol isotrope, exposée au chapitre premier a montré que si l'on place ce liquide dans un champ magnétique et si l'on fait varier sa température, on a un moyen de faire varier dans des proportions considérables et exceptionnelles l'orientation de ses molécules (ou groupes de molécules).

Le para-azoxyanisol constitue donc une substance de choix pour rechercher l'influence de l'orientation moléculaire sur certains phénomènes physiques. J'ai voulu voir, en l'utilisant, si la variation de l'orientation entraîne une variation du pouvoir rotatoire magnétique.

Dans sa théorie moléculaire du phénomène, M. de Malle-mann ⁽¹⁾ néglige l'orientation des molécules sous l'action du champ : elle est du deuxième ordre par rapport au phénomène étudié et se traduit dans les équations par des termes en H^2 et en H^3 , qui dans le cas de l'observation longitudinale correspondraient à une petite modification du pouvoir rotatoire magnétique. Cet effet est tout à fait négligeable par rapport à ceux du premier ordre, sauf peut-être pour des champs très intenses et des corps de grande perméabilité magnétique.

D'autre part MM. Dupouy et Scherer ⁽²⁾, dans leurs expé-

⁽¹⁾ R. DE MALLEMANN, *Journal de Physique*, 7, 1926, p. 295.

⁽²⁾ DUPOUY ET SCHERER, *Annales de Physique*, 19, 1933, p. 5.

riences faites à Bellevue pour étudier l'action d'un champ magnétique sur un faisceau de lumière polarisée traversant un liquide suivant des directions obliques sur les lignes de force, ont cherché si dans des champs intenses apparaîtrait une influence de l'orientation des molécules sur le pouvoir rotatoire magnétique : cet effet, qui pouvait se traduire soit par des écarts à la loi d'Airy-Gouy de composition des deux phénomènes, soit par des écarts à la loi de Verdet relative à la variation du pouvoir rotatoire magnétique avec l'inclinaison du faisceau sur les lignes de force, n'a pas été observé.

Dans leur théorie moléculaire de ces phénomènes, développée à la suite de ces expériences, Dupouy et Schérer ont explicité les termes en H^2 qui s'introduisent dans l'expression de la constante de Verdet lorsqu'on tient compte de l'orientation des molécules et ils ont établi qu'en effet, avec les champs réalisables actuellement, ces termes sont trop faibles pour donner lieu à des écarts à la règle de Gouy et aux lois de Verdet.

Dans le cas envisagé ici, certainement plus favorable que le cas de molécules usuelles, même très anisotropes comme celles qu'avaient choisi Dupouy et Scherer, l'effet cherché se traduirait par une variation thermique de la constante de Verdet différente de celle des corps ordinaires. On sait que dans le cas général pour les diamagnétiques, et le p. azoxy-anisol est diamagnétique, la constante de Verdet Λ décroît faiblement quand la température croît, mais cette diminution provient certainement de celle de la densité : le pouvoir rotatoire spécifique $\Lambda_s = \frac{\Lambda}{d}$ est à peu près constant quand la température varie.

Dispositif expérimental. — J'ai fait d'abord des mesures à la Sorbonne, au moyen de l'électro-aimant du type Weiss du laboratoire, mais les rotations trouvées étaient trop petites pour permettre de déceler un effet qui devait être

petit. J'ai repris les recherches à Bellevue, deux ans plus tard : je ne décrirai que cette seconde série de recherches.

Cuve et dispositif de chauffage. — L'emploi du grand électro-aimant nous a permis d'utiliser un appareil relativement encombrant, mais extrêmement pratique. C'est un dispositif conçu par M. Lainé, d'après les mêmes principes que les appareils qu'il a imaginés pour ses recherches magnéto-optiques aux très basses températures. Il convient pour des mesures optiques à des températures très éloignées de la température ambiante.

La cuve est un tube de Pyrex à faces terminales soudées, dépourvues de trempe. M. Lainé a bien voulu rectifier le parallélisme de ces faces, par un procédé dont il a donné la description ⁽¹⁾. Puis cette cuve a été soudée par chacune de ses faces à la paroi interne d'un vase Dewar (qui contiendra le système de chauffage) (fig. 5). Cette soudure se fait par l'intermédiaire de 2 tubes portant des renflements R destinés à donner à ces tubes l'élasticité désirable au cours de la construction. Sur la paroi externe du Dewar, dans l'axe de la cuve et des tubes R sont soudés 2 prolongements, constitués par des tubes de verre P, terminés par des lames de verre planes et dépourvues de trempe. Ces lames parallèles entre elles et aux faces de la cuve, servent à l'entrée et à la sortie de la lumière ; les tubes qui les portent ont été pris assez longs pour que les glaces ne se recouvrent pas d'un dépôt de buée ou de givre qui rendraient les mesures impossibles. La cuve se remplit par le tube T, élargi après sa sortie de la cuve ; ce tube peut recevoir un thermomètre.

La cuve proprement dite a 28 mm. de long. Le diamètre du Dewar est de 12 cm. Les prolongements latéraux ont une longueur de 5 cm.

⁽¹⁾ LAINÉ, *Revue d'Optique*, **10**, 1931, p. 255.

Tout l'appareil est en verre Pyrex et a été construit, avec un grand soin, par la maison Pyrex.

Grâce à la soudure de ses faces qui évite toute fuite, cette cuve est d'un emploi remarquablement commode et je ne

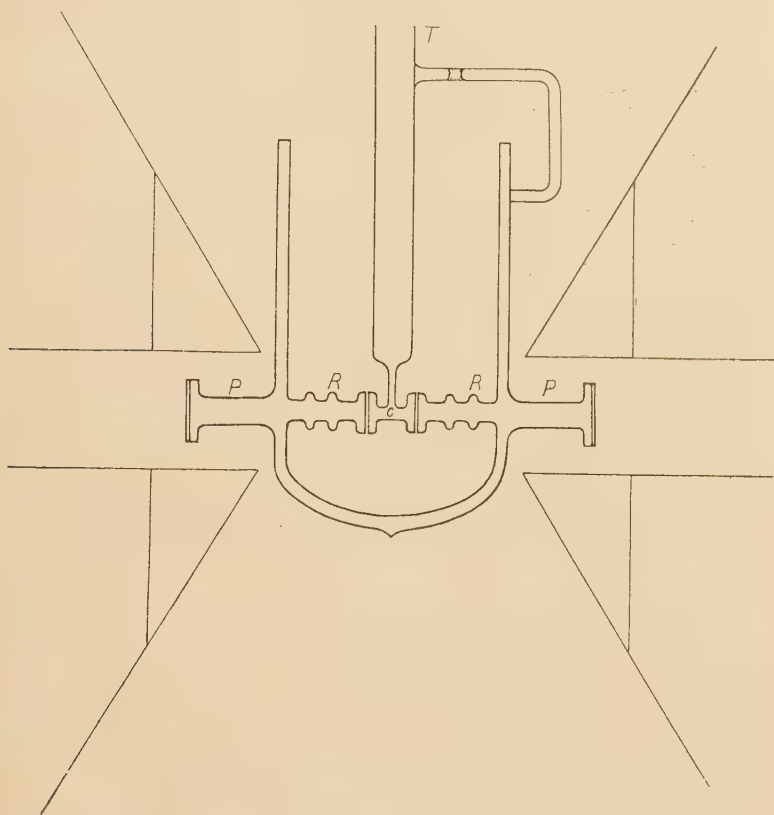


Fig. 5.

saurais trop remercier M. Lainé de m'avoir procuré ces facilités de travail. Avec les deux autres modèles de cuves dont je me suis servie, j'étais toujours à la merci d'une fuite : une bulle se formait dans le champ de vision et rendait toute

mesure impossible. Ces fuites provenaient surtout de ce que j'avais affaire à un corps solide à la température ordinaire : lorsque, pour une raison quelconque, il fallait laisser le para-azoxyanisol cristalliser, à la fusion suivante, presque inévitablement, le liquide s'échappait, l'adhérence entre couvre-objets et faces terminales étant devenue insuffisante. Tout était alors à recommencer (vidage, nettoyage, remplissage, chauffage de la cuve); de plus, une certaine quantité de la substance, relativement précieuse, était perdue. Rien de pareil n'était à craindre avec la cuve soudée, et cette assurance donnait une grande tranquillité d'esprit pendant les mesures.

Pour chauffer la cuve, j'avais d'abord pensé à l'entourer d'un bain de mercure, placé dans le vase Dewar, et chauffé par une résistance, mais la méthode de chauffage employée pour les mesures dans le champ électrique m'ayant donné satisfaction, j'ai employé à Bellevue le même procédé.

J'ai donc placé dans le fonds du Dewar des mélanges liquides, à bonne constance de température d'ébullition. Une résistance électrique y était plongée et amenait l'ébullition. Un bouchon en liège s'adaptait sur le haut du vase Dewar et permettait le passage d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre qui plongeait dans la vapeur. Un second thermomètre traversait un bouchon dans la tubulure T; son réservoir plongeait dans le liquide étudié en affleurant la partie traversée par la lumière. Les mélanges employés sont encore : les xylènes additionnés de toluène, les xylènes, et pour des températures supérieures à 138° , du mésitylène était ajouté au mélange de xylènes. L'ébullition était obtenue au bout d'une dizaine de minutes; quelques minutes plus tard, le thermomètre à l'intérieur de la cuve indiquait la même température que celui qui était dans la vapeur. Nous voyons ainsi encore un avantage de cette cuve : comme elle est hermétiquement close, on peut la placer directement dans n'importe quel bain de vapeur, et porter ainsi très rapidement le corps qu'elle contient à une température quelconque, très uniforme.

Dispositif magnétique. — Pour les observations optiques parallèles aux lignes de force, le grand électro-aimant de Bellevue comporte deux tubes, de 61 mm. de diamètre, qui traversent respectivement chaque noyau en son centre. Ces tubes centraux ont une extrémité filetée ; on peut y visser des petites pièces polaires spéciales en ferro-cobalt. Ces pièces polaires terminales sont tronconiques, de 60 mm. de diamètre ; elles sont percées d'un trou légèrement tronconique, débouchant par une ouverture de 5 mm. au centre d'une facette polaire de 10 mm., au travers duquel les visées peuvent être effectuées.

Nous ne savions pas *a priori* auquel des deux dispositifs magnétiques qui s'offraient à nous correspondrait le plus grand champ. .

1° On pouvait placer l'appareil tout entier dans l'entrefer, en utilisant les petites pièces polaire percées.

2° Afin de diminuer l'entrefer, on pouvait supprimer les pièces polaires terminales et rentrer les prolongements P dans les tubes centraux. Nous avons fait des essais en remplissant la cuve d'eau distillée. Dans le premier cas, avec un entrefer de 22 cm., la rotation produite a été pour $\lambda = 578$, $2\varphi = 31^{\circ}52$ soit $H = 19600$ gauss.

Dans le deuxième cas, avec un entrefer de 14 cm., nous avons eu $2\varphi = 36^{\circ}01$ soit $H = 22\,200$ gauss.

C'est donc le second dispositif que j'ai adopté (voir la fig. 5).

Dispositif optique. — Je me suis servie du montage optique installé à Bellevue pour l'étude du pouvoir rotatoire magnétique.

Résultats des expériences. — J'ai fait les mesures en choisissant surtout des températures très voisines du point de transformation, 133° , puisque c'est dans cette région que la présence d'éléments anisotropes orientables se manifeste de

façon la plus nette, comme l'ont montré les mesures du phénomène de Cotton-Mouton.

Voici, dans le tableau ci-dessous, les résultats obtenus avec la radiation $\lambda = 578$ de l'arc à mercure.

t	2ρ	Λ	Λ_s
133°,5	82°37'	0,03 ₉₈	0,0347
135°	82°35'	0,03 ₉₈	0,0347
137°	82°31'	0,03 ₉₈	0,0347
151°	81°15'	0,03 ₉₁	0,0346

Dans ce tableau : t représente la température,

2ρ la rotation mesurée en faisant les pointés successivement dans les deux sens du courant magnétisant, déduction faite de la rotation de la cuve à vide,

Λ est la constante de Verdet, obtenue par la comparaison de la rotation $2 \rho_{\text{eau}}$ produite à 19° par la cuve remplie d'eau bidistillée. On a $\Lambda = \frac{2\rho}{2\rho_{\text{eau}}} \times \Lambda_{\text{eau}}$. Nous avons pris pour la constante de Verdet de l'eau la valeur $\Lambda = 0,01311$.

Λ_s représente le pouvoir rotatoire magnétique spécifique, obtenu en divisant la constante de Verdet par la densité. Les seules mesures faites sur la densité du para-azoxyanisole sont celles de Schenck (1) qui a fait les mesures pour tout le domaine d'existence anisotrope et isotrope : malheureusement le produit auquel se rapportent ces mesures se transformait à des températures variables d'un échantillon à l'autre. Il contenait probablement de l'azoanisole, la méthode

(1) SCHENCK, *Zeitsch. f. physikal. Chemie*, **25**, 1898, p. 341.

de séparation étant postérieure à ces mesures. Nous avons, faute de mieux, utilisé ces données, en prenant celles qui donnent la densité d'un échantillon se transformant à $134^{\circ}1$ (le para-azoxyanisol que nous avons préparé devient isotrope à $133^{\circ}1$). Nous avons fait subir aux températures données par Schenck un décalage de 1° , correspondant à la différence des points de clarification. On verra d'ailleurs que les variations de la densité avec la température sont inférieures aux erreurs expérimentales.

Précision des mesures. — Les pointés se font avec une grande précision : souvent à 1 minute près, en général à 3 minutes près. Cependant, la précision des nombres 2ρ est diminuée du fait qu'à l'erreur commise sur la mesure de la rotation de la cuve pleine s'ajoute l'erreur commise sur la mesure pour la cuve vide. 2ρ n'est donc connu qu'à 4 minutes près, ce qui donne tout de même une grande précision relative, supérieure au $1/1\,000^{\circ}$.

La valeur de Λ est moins précise car dans son expression figure $2\rho_{\text{eau}}$ connue à $2'$ près. Il s'ensuit que Λ est connu à $\pm 0,005$ près, ce qui nous donne une constante de Verdet avec deux décimales exactes (1 seul chiffre significatif exact).

Discussion. — On voit que dans les intervalles de température où la biréfringence magnétique, donc l'orientation, varie le plus rapidement (entre $133^{\circ}5$ et 137° elle varie dans le rapport de 1 à 3) les variations de la constante de Verdet sont très faibles, inférieures aux erreurs expérimentales. Dans l'ensemble, alors que, de $133^{\circ}5$ à 151° , β varie dans le rapport de 1 à 10, elles sont tout à fait analogues, de même d'ailleurs que la grandeur de la constante, à celles qu'a mesurées Salceanu ⁽¹⁾ pour des composés aromatiques ayant une grande anisotropie moléculaire.

(1) SALCEANU, *Thèse Paris*, 1932.

On voit donc que même dans ce cas où l'orientation des molécules est considérable, on ne peut mettre en évidence un effet de cette orientation sur le pouvoir rotatoire magnétique. Il ne faut pas en être surpris : A. Cotton a fait une comparaison des rotations magnétiques spécifiques du quartz cristallisé et du quartz fondu, et la différence trouvée est à peine supérieure aux erreurs de mesure ⁽¹⁾.

(¹) A. COTTON, *C. R.*, **192**, 1931, p. 1166.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans le présent travail, j'ai étudié le para-azoxyanisol à des températures supérieures au point de disparition de l'état mésomorphe (133°).

J'ai montré que la biréfringence magnétique de la phase isotrope est remarquable par la grandeur du phénomène, qui est tout à fait exceptionnelle, et par sa variation thermique, qui est extraordinairement rapide. Lorsque la température s'élève de $134^{\circ},5$ à $172^{\circ},6$, la rotation de l'analyseur qui mesure la biréfringence d'une cuve de 20 mm. dans un champ de 33 900 gauss passe, pour $\lambda = 578$, de $77^{\circ}65$ à $4^{\circ}25$. La courbe qui représente ces variations a une allure hyperbolique. Dans les mêmes conditions, la rotation produite par le nitrobenzène à 20° est de 1° . Bien que très grande, la biréfringence n'atteint que la $22/1\ 000^{\text{e}}$ partie de celle du corps mésomorphe, ce qui montre à quel point l'orientation est loin d'être complète dans les champs réalisables.

Devant ces résultats, qui sont l'indice d'une variation exceptionnellement grande de la facilité d'orientation des éléments anisotropes (molécules ou groupes de molécules) du para-azoxyanisol, j'ai voulu voir si une variation thermique anormale se retrouve dans le cas de la polarisation rotatoire magnétique, ce qui décelerait un effet de l'orientation des molécules sur ce phénomène. Le résultat a été négatif. La constante de Verdet, dont la valeur est 0,0398 pour $\lambda = 578$, ainsi que le pouvoir rotatoire magnétique spécifique restent constants dans la limite des erreurs expérimentales lorsque la température varie de $133^{\circ},5$ à 151° .

J'ai essayé d'étendre au champ électrique les mesures de

biréfringence faites dans un champ magnétique. Pour différentes raisons, je n'ai pas pu obtenir de résultats quantitatifs. Des mesures faites rapidement et sans une précision définie permettent de penser toutefois que la constante de Kerr varie très vite au voisinage du point de transformation, plus vite même que la constante de Cotton-Mouton. J'ai constaté en outre que la biréfringence électrique est positive. Si, dans les conditions de nos expériences, l'orientation dans le champ électrique est due au moment électrique permanent dont sont pourvues les molécules de para-azoxyanisol, ce signe positif de la constante de Kerr indique que l'axe du dipôle est placé dans la direction d'allongement de la moléculule, ou qu'il est incliné de moins de 45° sur cette direction.

J'ai cherché si les solutions de para-azoxyanisol se comportent dans un champ magnétique comme le corps fondu isotrope, dans le cas de l'observation transversale aux lignes de force. Il ne le semble pas. Avec les solutions chloroformiques étudiées, j'ai pu seulement constater une variation thermique de la biréfringence magnétique plus rapide que dans le cas des liquides ordinaires, et d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée.

L'étude de la biréfringence magnétique du para-azoxyanisol fondu isotrope prouve que les actions mutuelles entre les molécules, qui dans la phase nématique déterminent leur tendance au parallélisme, subsistent encore dans la phase isotrope, dans un intervalle de température de quelques degrés au-dessus du point de transformation. On peut se demander si à cette particularité au voisinage immédiat du point de transformation il ne correspond pas un phénomène analogue pour les corps ordinaires, immédiatement au-dessus de leur point de fusion. Les propriétés trouvées ici pour le para-azoxyanisol seraient simplement plus marquées que pour les liquides usuels, exaltées comme elles le sont par la grande anisotropie des molécules. En analysant de très près la variation thermique de la biréfringence magnétique d'un

corps très anisotrope, tout près de son point de fusion, peut-être trouverait-on, dans un très petit intervalle de température, un phénomène analogue.

Remarquons enfin que la connaissance que l'on a depuis quelques années, depuis l'étude des liquides par les rayons X (Debye), d'une structure fine des liquides, rend un peu moins surprenante l'existence des cristaux liquides. On sait maintenant qu'une isotropie parfaite n'existe que dans les gaz, et que les liquides ressemblent davantage aux cristaux qu'aux gaz.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Recherches récentes sur la structure
des liquides.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 janvier 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

